

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002525

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-048370
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

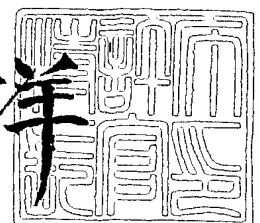
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 4 8 3 7 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 4 8 3 7 0]

出 願 人
Applicant(s): 日 産 自 動 車 株 式 会 社

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 NM03-02679
【提出日】 平成16年 2月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 23/63
B01J 23/89
B01J 35/04
B01D 53/34

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 中村 雅紀

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 菅 克雄

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 関場 徹

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 若松 広憲

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 白鳥 一幸

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内
【氏名】 安田 博文

【特許出願人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】
【識別番号】 100083806
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 秀和
【電話番号】 03-3504-3075

【選任した代理人】
【識別番号】 100068342
【弁理士】
【氏名又は名称】 三好 保男

【選任した代理人】
【識別番号】 100100712
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦

【選任した代理人】
【識別番号】 100087365
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗原 彰

【選任した代理人】
【識別番号】 100100929
【弁理士】
【氏名又は名称】 川又 澄雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100095500
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 正和
【選任した代理人】
【識別番号】 100101247
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 俊一
【選任した代理人】
【識別番号】 100098327
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 俊雄
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 001982
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9707400

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

多孔質体中に一部が埋没された状態で前記多孔質体に担持され、粒子径が $1 \sim 10$ [nm] である貴金属と、

前記貴金属と前記多孔質体の両方に接触する遷移金属と、を有することを特徴とする触媒。

【請求項 2】

前記遷移金属は、一部又は全部が前記多孔質体と複合化合物を形成していることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

前記貴金属の分散度が 50 [%] 以上であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

前記貴金属は、Pt、Pd、Rh の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の貴金属であり、

前記遷移金属は、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の遷移金属であり、

前記多孔質体は、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、シリカアルミナの群から選ばれる少なくとも 1 種以上の多孔質体であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載された触媒。

【請求項 5】

さらに、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba、Mg の群から選ばれる少なくとも 1 種以上の元素を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載された触媒。

【請求項 6】

貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、

前記逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程と、を有することを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記同時析出工程を、前記単独析出工程よりも先に行うことを特徴とする請求項 6 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 8】

前記単独析出工程を、前記同時析出工程よりも先に行うことを特徴とする請求項 6 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載された触媒を含む触媒層を有することを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項 10】

前記貴金属量が、前記排ガス浄化触媒容量 1 [L] 当たり 0.7 [g] 以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の排ガス浄化触媒。

【書類名】明細書

【発明の名称】触媒、排ガス浄化触媒、及び触媒の製造方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、触媒、排ガス浄化触媒、及び触媒の製造方法に関し、特に内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車の排ガス規制は世界的に拡大していることから、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）などの貴金属粒子を多孔質体である Al_2O_3 （アルミナ）などの担体に担持させた三元触媒が、排ガス中のHC（炭化水素）、CO（一酸化炭素）、 NO_x （窒素酸化物）を浄化する目的で使用されている。

【0003】

例えば、Ce（セリウム）、Zr（ジルコニウム）、Fe（鉄）及びNi（ニッケル）から選ばれる少なくとも一種と、さらに必要によりNd（ネオジム）、La（ランタン）及びPr（プラセオジム）から選ばれる少なくとも一種及びさらにPt、Pd、及びRhから選ばれる少なくとも一種を含浸法により活性アルミナに担持した触媒を、ハニカム基材に担持した三元触媒が提案されている（特許文献1参照。）。

【0004】

貴金属の触媒活性は、貴金属を用いた反応が貴金属表面で反応が進む接触反応であるため、貴金属の持つ表面積にほぼ比例する。このため、少ない貴金属量から最大限の触媒活性を得るためには、粒子径が小さく高比表面積の貴金属粒子を作製し、その粒子径を維持しつつ多孔質体などの担体上に均一に分散させることが好ましい。

【特許文献1】特開昭59-230639公報（第2頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、粒子径10[nm]未満の小さい貴金属粒子は、触媒活性は高いが表面反応性が高く大きな表面エネルギーを持っているため非常に不安定である。また、図5に示すように、貴金属微粒子は、粒子径が5[nm]以下になると急激に融点が下がる（参考文献 J. Phys. Chem. B, 107, pp2719-2724(2003)）。このため、貴金属粒子は互いに接近して凝集（シンタリング）しやすくなる。特に、Ptは加熱すると凝集が著しく、担体上に均一に分散させても加熱により凝集して粒子径が大きくなる。このため、図6に示すように加熱によるPtの凝集により、Ptの三元触媒としての機能、つまりHC、CO、 NO_x を浄化するための指標である転化率が低下する。自動車用の触媒は、通常800~900[°C]、場合によっては1000[°C]を越える高温にさらされるため、粒子径の小さい貴金属粒子の凝集を防止して作製時の粒子径を維持し、かつ触媒活性を維持するのは困難である。

【0006】

貴金属粒子の凝集を防止するためには、貴金属粒子の表面エネルギーを下げる可以考虑。しかし、表面エネルギーを抑えるためには貴金属粒子の粒子径を50[nm]、100[nm]といった大きな粒子にする必要があり、この粒子径の場合には触媒活性自体を失う問題がある。

【0007】

しかしながら、例えば、従来の貴金属と遷移金属をアルミナに含浸により担持させた触媒では、図7（a）に示すように、活性アルミナ101及び貴金属粒子102と遷移金属粒子103それぞれの接触が少なく、貴金属粒子102に対してアンカーとして効果を発揮するような構造ではない。このため、触媒作製時には貴金属粒子102の粒子径が小さい場合であっても、図7（b）に示すように、加熱すると活性アルミナ111上で貴金属粒子112が凝集して粒子径が大きくなるため、触媒活性が低下し、十分な耐久性が得ら

れていない。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、第1の発明である触媒は、多孔質体中に一部が埋没された状態で多孔質体に担持され、粒子径が $1 \sim 10$ [nm]である貴金属と、貴金属と多孔質体の両方に接触する遷移金属とを有することを要旨とする。

【0009】

また、第2の発明である触媒の製造方法は、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程と、を有することを要旨とする。

【0010】

さらに、第3の発明である排ガス浄化触媒は、第1の発明である触媒を含む触媒層を有することを要旨とする。

【発明の効果】

【0011】

第1の発明によれば、この触媒では、貴金属が多孔質体中に埋没していることによってアンカー効果が得られるため、貴金属の凝集を抑えることができ、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。したがって、触媒作製時の触媒活性が維持される。また、貴金属の触媒活性を遷移金属が補う効果が得られ、貴金属の使用量を減らすことができる。

【0012】

第2の発明によれば、貴金属と多孔質体とを同時に逆ミセル内で析出させることにより、貴金属の粒子径を制御することが可能となり、かつ、貴金属を多孔質体上に均一に分散させることが可能となる。

【0013】

第3の発明によれば、貴金属の凝集が抑えられ、耐久性のある排ガス浄化触媒が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明に係る触媒、排ガス浄化触媒、及び触媒の製造方法の詳細を実施の形態に基づいて説明する。

【0015】

(触媒)

本発明に係る触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る触媒は、多孔質体C中に一部が埋没された状態で多孔質体に担持され、粒子径が $1 \sim 10$ [nm]である貴金属と、貴金属と多孔質体の両方に接触する遷移金属とを有することを特徴とする。

【0016】

図1(a)に示すように、貴金属2が、多孔質体1中に一部が埋没された状態で多孔質体1に担持されている場合には、多孔質体1が貴金属2のアンカーとして作用するため貴金属2の凝集を抑えることができる。特に、貴金属粒子が 10 [nm]以下の微粒子である場合には、前述したように凝集しやすいがアンカー効果のため凝集を抑制する効果が顕著に発揮され、加熱後であっても触媒作製時の状態を維持することができる。このため、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。

【0017】

また、前述したように、図5では変曲点が 5 [nm]付近にあるため、貴金属の粒子径が 5 [nm]より小さくなると著しく融点が下がり、貴金属が溶けて凝集しやすくなる。一方、図6に示すように、貴金属の粒子径は小さいほど転化率が高く触媒としての機能が高いが、粒子径が大きい場合には貴金属の触媒活性が低下する。このため、貴金属の凝集と触媒活性のバランスを検討すると、多孔質体に担持した状態での貴金属の粒子径は、好適には 3 [nm]～ 8 [nm]であることが好ましい。

【0018】

さらに、この触媒では、貴金属と多孔質体の両方に接触する遷移金属を有することにより、触媒活性を補うことが可能となる。

【0019】

その理由は、例えば、排ガス中の酸素／還元剤量の比が等しい、いわゆるストイキの条件の場合には、最初に排ガス中の水素が貴金属表面上に解離吸着した後、遷移金属表面に移動して遷移金属表面上で NO_x を還元するスピルオーバーと呼ばれる現象が起こることによると考えられる。つまり、図1(a)に示すように、遷移金属3が貴金属2と多孔質体1の両方に接触していることにより、水素を吸着する吸着サイトとして貴金属2が作用し、遷移金属3が触媒として機能することが考えられる。このように、水素が遷移金属にまで到達しやすい状態を形成することにより、排ガス浄化活性が得やすい状態、すなわち、還元状態が得やすくなり、触媒活性が向上する。したがって、貴金属の触媒活性を遷移金属が補う効果が得られるため、貴金属の使用量を減らすことができる。

【0020】

また、遷移金属は、貴金属と多孔質体の両方に接触していることにより、貴金属のアンカーとして作用し、貴金属が凝集することを抑制する効果が得られる他、多孔質体の相転移を抑制する効果もある。

【0021】

このように、本実施の形態に係る触媒は、図1(a)に示すように、多孔質体1中に一部が埋没された状態で多孔質体1に担持され、平均粒子径が $1 \sim 10 [\text{nm}]$ である貴金属2と、貴金属2と多孔質体1の両方に接触する遷移金属3とを含むことにより、図1(b)に示すように、耐久後であっても多孔質体1上の貴金属12の凝集を抑えられるため触媒作製時の分散状態が維持される。そして、貴金属の粒子径が維持されるため、触媒活性を維持でき、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。

【0022】

なお、遷移金属は、一部又は全部が多孔質体と複合化合物を形成していても良い。図2(a)に示すように、多孔質体21表面上に担持された遷移金属の一部又は全部が多孔質体21との複合化合物23を形成し、この複合化合物23上に貴金属22が担持されている場合には、遷移金属の複合化合物23が多孔質体21上で安定化する。多孔質体、特にアルミナは、例えば $650 [^\circ\text{C}]$ 以上の高温にさらされると相転移を起こすため、多孔質体自体の形状が崩れる。この場合には、貴金属が多孔質体中に埋没された状態であっても多孔質体の相転移によりアンカー効果が弱まり、貴金属間の距離が接近して凝集する可能性が高い。しかし、遷移金属の一部又は全部が多孔質体21と複合化合物23を形成している場合には、複合化合物23により多孔質体21の相転移が抑制されるため、貴金属22の分散性を維持することができる。また、貴金属22が複合化合物23中に埋没された状態である場合には、複合化合物23がより強力にアンカーとして作用するため、多孔質体21表面から貴金属22が取れにくくなる。このため、図2(b)に示すように、耐久後であっても触媒作製時の貴金属の分散状態が維持されているため、触媒活性が維持され、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。よって、触媒を作製する際に、貴金属を触媒活性自体を失ってしまうような大きな粒子としなくても、凝集を防ぎ、耐久性を高めることができる。なお、複合化合物は、単純酸化物、複合酸化物及び合金の状態であっても良い。

【0023】

さらに、貴金属の分散度が $50 [\%]$ 以上であることが好ましい。基金属の分布状態を見る尺度として分散度がある。分散度とは、担体上に分散した金属原子のうち、表面に露出した原子の割合をいう。分散度は金属粒子の大きさや形状で決まる量であり、通常、触媒として有効に機能するのは表面に存在する原子であるため、一般に高い分散度が要求される。分散度の測定方法の一つとして、貴金属表面に CO を吸着させてその吸着量を測定する方法がある。図1(a)や図2(a)に示すように貴金属が多孔質体に埋没した状態である場合には、図7(a)に示すような含浸法により作製した触媒と比較すると貴金属の露出している割合が少ない。このため、この測定方法で得た貴金属の分散度は、含浸法に

より作製した触媒と比較すると低くなるが、50[%]以上であることが好ましく、それ以下の場合には、触媒としての性能が低下する。

【0024】

また、貴金属は、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、Rh（ロジウム）の群から選ばれる貴金属であることが好ましく、2種以上の貴金属、例えば、PtとRhとを混合して多孔質体Cに担持させても良い。また、遷移金属は、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）の群から選ばれる遷移金属であることが好ましく、2種以上の遷移金属を混合して使用しても良い。さらに、多孔質体は、Al₂O₃（アルミナ）、CeO₂（酸化セリウム）、ZrO₂（酸化ジルコニウム）、SiO₂（酸化シリコン）、TiO₂（酸化チタン）、シリカアルミナの群から選ばれる多孔質体であることが好ましく、2種以上の多孔質体を混合して使用しても良い。

【0025】

中でも、貴金属がPtであり、遷移金属がCoであり、多孔質体がAl₂O₃であることがより好ましい。この場合には、CoはAl₂O₃と親和性が高いためコバルトアルミネートを形成しやすい。そして、コバルトアルミネート表面にPtが定着されるため、Ptの凝集を防ぐことができる。

【0026】

さらに、この触媒は、Ce（セリウム）、Nd（ネオジム）、Pr（プラセオジウム）、La（ランタン）、Zr（ジルコニウム）、Ba（バリウム）、Mg（マグネシウム）の群から選ばれる少なくとも1種以上の元素を含むことが好ましい。触媒活性を高めるためには担体である多孔質体上に貴金属を均一に分散させる必要があるため、多孔質体には耐熱性が要求される。多孔質体の耐熱性を向上させるために、熱的に安定な多孔質体（例えば α -Al₂O₃）を使用することが考えられるが、 α -Al₂O₃は比表面積が小さく、その上に担持した貴金属粒子間の距離が短くなり、凝集が起こる。そこで、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba、Mgの群から選ばれる少なくとも1種以上の元素を上記触媒に添加すればこの問題を解決し、多孔質体の相転移が抑制されて耐熱性が向上するため、貴金属の凝集を抑制することができる。

【0027】

このように、本発明に係る触媒にでは、貴金属が多孔質体中に埋没していることによってアンカー効果が得られるため、貴金属の凝集を抑えることができ、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。したがって、触媒作製時の触媒活性が維持される。また、貴金属の触媒活性を遷移金属が補う効果が得られ、貴金属の使用量を減らすことができる。

【0028】

（触媒の製造方法）

次に、本発明に係る触媒の製造方法の実施の形態について説明する。この触媒の製造方法は、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程と、を有することを要旨とする。

【0029】

本発明に係る触媒の製造方法では、逆ミセル法を用いて触媒を製造する。逆ミセル法とは、有機溶媒中に界面活性剤と触媒活性成分である貴金属元素等を有する水溶液とを混合することにより、有機溶媒中に界面活性剤が集合して内部に貴金属元素等を有する水溶液を含有した逆ミセルを形成し、逆ミセル内部で貴金属を沈殿あるいは還元により析出させることにより貴金属を微粒子化する方法である。逆ミセルは所定の大きさに制御することが可能であるため、逆ミセル法を用いることにより、触媒を微粒子化することが可能となる。これに対し、従来触媒の製造に用いられていた含浸法は、担体の細孔中に貴金属などの触媒溶液を浸み込ませて細孔壁に固定させ、乾燥、焼成して貴金属などを担持する方法である。この含浸法により触媒を製造した場合には、貴金属の粒子径が1[nm]以下と非常に小さくなり、耐熱性が低くなる。一方、逆ミセル法を用いて製造することにより、貴金属の粒子径を1～10[nm]、好適には3[nm]～8[nm]の大きさに制御することが

可能となり、さらには、全体として触媒の大きさを制御することが可能となる。

【0030】

また、本発明に係る触媒の製造方法では、貴金属と多孔質体を逆ミセル内で同時に析出させることにより、貴金属を多孔質体中で均一に分散させた触媒を得ることが可能となる。なお、逆ミセル内部で貴金属は多孔質体に包接された状態で析出する。このため、逆ミセルを崩壊後得られた沈殿を焼成して触媒を得た場合に、貴金属の一部が多孔質体中に埋没された状態で多孔質体に担持された状態が得やすくなる。このため、多孔質体が貴金属のアンカーとして作用するため貴金属の凝集を抑えることができる。また、加熱後であっても触媒作製時の状態を維持することができるため、耐久性に優れた触媒を得ることが可能となる。

【0031】

さらに、同じ逆ミセル内で遷移金属を析出させることにより、逆ミセルを崩壊させて沈殿を形成させた際に、貴金属と多孔質体の複合微粒子の外表面に遷移金属を配置することが可能となるため、遷移金属を貴金属と多孔質体の両方に接触させることが可能となる。そして、遷移金属が貴金属と多孔質体の両方に接触している場合には、遷移金属が貴金属のアンカーとして作用して貴金属が凝集することを抑制する他、多孔質体の相転移を抑制する効果がある。

【0032】

なお、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程を、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程よりも先に行うことが好ましい。この場合には、貴金属の粒子径を小さくすることが可能となり、さらには、遷移金属が貴金属と多孔質体の両方に接触しやすくなる。

【0033】

図3は、触媒の製造方法の概略的な工程を説明する図である。まず、有機溶媒中に界面活性剤を溶解させた混合溶液を調整する（工程30）。ここでは、有機溶媒としては、シクロヘキサン、シクロヘプタン、オクタノール、イソオクタン、*n*-ヘキサン、*n*-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが使用可能である。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良い。界面活性剤としては、ポリエチレングリコール-*p*-ノニルフェニルエーテル、ペンタエチレングリコールドデシルエーテルなどが使用可能である。

【0034】

この混合溶液に貴金属A水溶液及び多孔質体Cの水溶液を投入して2[時間]攪拌すると、十数[nm]程度の球状液滴の周囲に界面活性剤が配列し、内部の水相には貴金属Aの塩及び多孔質体Cの塩を含む水溶液を含有する微細な逆ミセルが形成する（工程31）。ここで、貴金属Aの塩としては、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アミン化合物などが使用可能である。また、多孔質体Cの塩としては、酢酸塩、硝酸塩、金属アルコキシドなどが使用可能である。また、これらの2種以上の混合溶液を用いても良い。

【0035】

次に、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液に、貴金属A及び多孔質体Cの析出剤Xを投入して2[時間]攪拌し、逆ミセル内部の貴金属Aの塩及び多孔質体Cの塩を逆ミセル内部で同時に析出させる。ここでは、貴金属Aの塩は還元によりメタル化して貴金属Aとして、また、多孔質体Cの塩は水酸化物として逆ミセル内部で同時に析出する（工程32：同時析出）。ここでは、逆ミセル内部で貴金属Aは多孔質体Cに包接された状態で析出する。なお、析出剤Xとして、例えば、アンモニア、テトラメチルアンモニウム、アルカリ金属水酸塩（水酸化ナトリウムなど）、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウムなどが使用可能である。

【0036】

その後、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に遷移金属B水溶液を混合して2[時間]攪拌して、貴金属A及び多孔質体Cの水酸化物を含有している逆ミセル内に遷移金属Bの塩及び水を含有させる（工程33）。遷移金属Bの塩としては、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アミン化合物などを使用することが可能である。

【0037】

次に、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に析出剤 Y 水溶液を混合し、逆ミセル内部の遷移金属 B の塩を還元して単独で析出させる。還元により、逆ミセル内部の遷移金属 B の塩がメタル化して遷移金属 B として単独で析出する（工程 34：単独析出）。ここで、析出剤 Y として、ヒドラジン、ホウ素化水素ナトリウム、アンモニアなどを使用することができる。また、これらの 2 種以上の混合溶液を用いても良い。

【0038】

そして、この逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中にアルコールを添加して 2 [時間] 攪拌し、逆ミセルを崩壊させる（工程 35）。逆ミセルの崩壊により、貴金属 A と多孔質体 C の水酸化物が複合した微粒子と、遷移金属 B の微粒子を含む沈殿物が得られる。なお、アルコールとして、例えば、メタノール、エタノールなどを使用することが可能である。

【0039】

次に、得られた沈殿物をメンブランフィルタでろ過後、アルコール及び水を用いて洗浄し、沈殿物に含まれる不純物（例えば界面活性剤など）を除去する（工程 36）。さらに、120 [°C] にて一昼夜乾燥する（工程 37）。乾燥した後、400 [°C] で 1 [時間]、空気気流中で焼成し（工程 38）、工程 30～工程 38 を 10 回繰り返すことにより、目的の触媒を得ることができる。

【0040】

また、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程を、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程よりも先に行っても良い。この場合には、遷移金属を先に析出させることで遷移金属と多孔質体の複合化を促進することができる。

【0041】

図 4 は、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程を、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程よりも先に行って触媒を製造する方法の概略的な工程を説明する図である。ここで図 3 と異なる点は、有機溶媒中に界面活性剤を溶解させた混合溶液を調整（工程 40）した後に、この混合溶液に、先に遷移金属水溶液を投入して、逆ミセル内で遷移金属を析出させた点である。つまり、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程を、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程よりも先に行った点である。

【0042】

より具体的には、調整した混合溶液に、遷移金属 B 水溶液を投入して 2 [時間] 攪拌し、十数 [nm] 程度の球状液滴の周囲に界面活性剤が配列し、内部の水相には遷移金属 B の塩を含む水溶液を含有する微細な逆ミセルを形成する（工程 41）。次に、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液に、遷移金属 B の析出剤 Y を投入して 2 [時間] 攪拌し、逆ミセル内部の遷移金属 B の塩を逆ミセル内部で析出させる。ここでは、還元により、遷移金属 B の塩はメタル化して遷移金属 B として逆ミセル内部で単独で析出する（工程 42：単独析出）。

【0043】

その後、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に貴金属 A 水溶液と多孔質体 C 水溶液を混合して 2 [時間] 攪拌し、遷移金属 B を含有する逆ミセル内に貴金属 A 及び多孔質体 C の塩及び水を含有させる（工程 43）。次に、逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中に析出剤 X 水溶液を混合し、逆ミセル内部の貴金属 A の塩及び多孔質体 C の塩を析出させる。ここでは、貴金属 A の塩は還元によりメタル化して貴金属 A として、また、多孔質体 C の塩は水酸化物として逆ミセル内部で同時に析出する（工程 44：同時析出）。なお、逆ミセル内部で貴金属 A は多孔質体 C に包接された状態で析出する。

【0044】

次に、この逆ミセルを含む有機溶媒の混合溶液中にアルコールを添加して 2 [時間] 攪拌し、逆ミセルを崩壊させる（工程 45）。逆ミセルの崩壊により、貴金属 A と多孔質体 C の水酸化物が複合した微粒子と、遷移金属 B の微粒子を含む沈殿物が得られる。

【0045】

そして、得られた沈殿物をメンブランフィルタでろ過後、アルコール及び水を用いて洗浄し、沈殿物に含まれる不純物（例えば界面活性剤など）を除去する（工程46）。さらに、120[℃]にて一昼夜乾燥する（工程47）。乾燥した後、400[℃]で1[時間]、空気気流中で焼成し（工程48）、工程40～工程48を10回繰り返すことにより、目的の触媒を得ることができる。

【0046】

なお、両製造方法において、遷移金属Bは触媒活性はその元素又は使用条件によって異なるため、遷移金属Bが多孔質体Cと複合化合物を形成する割合は一定ではない。望ましい触媒活性を得るために、析出剤X及びYの種類や反応温度、反応時間、攪拌強度及び攪拌方法などを適宜変更しても良い。

【0047】

また、必要により、Ce、Nd、Pr、La、Zr、Ba、Mgの群から選ばれる少なくとも1種以上の元素を添加しても良い。これらの元素を触媒に添加した場合には、多孔質体の相転移が抑制されて耐熱性が向上し、貴金属の凝集を抑制することができる。なお、触媒中にこの元素を添加する方法は、触媒を調製した後に上記元素を含浸により添加する方法の他、逆ミセルを調製する際に、上記元素を貴金属や遷移金属などと同様に析出させる方法を用いても良い。

【0048】

このように、本発明における触媒の製造方法によれば、貴金属と多孔質体とを逆ミセル内で同時に析出させる同時析出工程と、逆ミセル内で遷移金属を析出させる単独析出工程と、を有することにより、多孔質体中に一部が埋没された状態で多孔質体に担持され、粒子径が1～10[nm]である貴金属と、貴金属と多孔質体の両方に接触する遷移金属と、を有する触媒を得ることが可能となる。

【0049】

（排ガス浄化触媒）

次に、本発明に係る排ガス浄化触媒の実施の形態について説明する。本実施の形態に係る排ガス浄化触媒は、上記した触媒を含む触媒層を有することを特徴とする。なお、貴金属量が、排ガス浄化触媒容量1[L]当たり0.7[g]以下であることが好ましい。従来のように、排ガス浄化用触媒1[L]あたり貴金属単独で0.7[g]以下である場合には十分な触媒活性が得られないが、上述したように、貴金属が多孔質体中に埋没しており、遷移金属が貴金属と多孔質体の両方に接触している場合には、アンカー効果と遷移金属が貴金属の触媒活性を補う効果のため、貴金属の使用量を減らした場合であっても十分な触媒活性を得ることができる。

【実施例】

【0050】

以下、実施例1～実施例3、比較例1、比較例2により本発明に係る排ガス浄化用触媒をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例に限定されるものではない。これらの実施例は、本発明に係る排ガス浄化用触媒の有効性を調べたものであり、異なる材料にて調整した排ガス浄化用触媒の例を示したものである。

【0051】

<試料の調製>

（実施例1）

実施例1では、貴金属A及び多孔質体Cを逆ミセル内で先に同時析出させた後に、遷移金属Bをこの逆ミセル内で単独析出させた（図3の方法）。

【0052】

1. Pt (0.3wt%) - Co (5wt%) - Al₂O₃ 粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン5[L]、界面活性剤としてポリエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル330[g]を用い、混合して混合溶液を調製した（界面活性剤／有機溶媒比[mol/L]=0.15）（工程30）。次に、調製した混合溶液に、貴金属Aの材料としてPt濃度が8.46[%]のジニトロジアミンPt水溶液0.178[g]

、多孔質体Cの材料として硝酸A 136.79[g]、及び水37.92[mL]を加え(水／界面活性剤比=4)、これを2[時間]攪拌し、逆ミセル内にPtイオン及びAlイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程31)。

【0053】

攪拌後、混合溶液に析出剤XとしてNaBH₄ 11.1[g]を投入し、さらに2[時間]攪拌して、逆ミセル内にPt金属及び硝酸A1を含む溶液を得た(NaBH₄／(Pt+硝酸A1)の重量比=3)(工程32:同時析出)。攪拌後、水2[mL]中に遷移金属Bの材料として硝酸Coを1.3[g]溶解させて調製した溶液を投入し、さらに2[時間]攪拌し、逆ミセル内にCoイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程33)。攪拌後、析出剤Yとしてヒドラジン30.4[g]を投入し、さらに2[時間]攪拌して逆ミセル内のCoイオンを還元して金属化した(工程34:単独析出)。

【0054】

次に、混合溶液にメタノール500[mL]を投入後2[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後(工程35)、溶液をメンブランフィルタで濾過した。その後、濾過して得られた沈殿物をエタノール及び水で洗浄した後(工程36)、沈殿物を120[℃]で一昼夜乾燥し(工程37)、400[℃]で1[時間]焼成して粉末を得た(工程38)。ここまでの行程を20バッチ繰り返し、Al₂O₃に対してPt:0.3[w t %]、Co:5[w t %]を各々担持した触媒粉末73[g]を得た(収率73[%])。

【0055】

次に、酢酸Ce、酢酸La、酢酸Zrを、上記調製により得られた粉末に対し酸化物換算でそれぞれ8.5[w t %]、5.5[w t %]、6[w t %]となるように含浸し、120[℃]で一昼夜乾燥後、400[℃]で1[時間]焼成し、Rh:0.3[%]、ZrO₂:5[w t %]を含む粉末Aを得た。

【0056】

一方、酢酸Zrを、比表面積200[m²/g]のアルミナ100[g]に対し酸化物換算で5[w t %]となるように含浸し、120[℃]で一昼夜乾燥後、900[℃]で4[時間]焼成し、粉末を得た。その後、得られた粉末に対し硝酸Rhを酸化物換算で0.3[w t %]となるように含浸し、120[℃]で一昼夜乾燥後、400[℃]で1[時間]乾燥し、得られた粉末を粉末Bとした。

【0057】

2. モノリス担体へのコーティング

粉末Aを52.5[g]、粉末Bを18.8[g]、アルミナゾル3.7[g]、水69[g]、硝酸6[g]を磁性ボールミルに投入して混合粉碎し、触媒スラリーを得た。次に、得られた触媒スラリーをコーデュライト質モノリス担体(0.119[L]、400[セル])に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて120[℃]で乾燥した後、400[℃]で1[時間]焼成し、コート層150.0[g/L]の触媒を得た。このときコート層1[L]あたりに含まれる金属量は、それぞれPt:0.315[g/L]、Rh:0.113[g/L]であり、合計すると0.428[g/L]となった。

【0058】

(実施例2)

実施例2では、遷移金属Bを逆ミセル内で先に単独析出させた後に、貴金属A及び多孔質体Cをこの逆ミセル内で同時析出させた(図4の方法)。

【0059】

1. Pt(0.3w t %)-Co(5w t %)-Al₂O₃粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキササン5[L]、界面活性剤としてポリエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル330[g]を用い、混合して混合溶液を調製した(界面活性剤／有機溶媒比[mol/L]=0.15)(工程40)。次に、調製した混合溶液に、水2[mL]中に遷移金属Bの材料として硝酸Coを1.3[g]溶解させて調製した溶液を投入し、混合溶液を2[時間]攪拌して逆ミセル内にCoイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程41)。その後、析出剤Yとしてヒドラジン30.4[g]を投入し、さらに2

[時間]攪拌して逆ミセル内のCoイオンを還元してメタル化した(工程42:単独析出)。

【0060】

次に、混合溶液に貴金属Aの材料として8.46[%]のジニトロジアミンPt水溶液0.178[g]、多孔質体Cの材料として硝酸Al36.79[g]、及び水37.92[mL]を加え(水/界面活性剤比=4)、これを2[時間]攪拌し、逆ミセル内にPtイオン及びAlイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程43)。

【0061】

攪拌後、混合溶液に析出剤XとしてNaBH₄ 11.1[g]を投入し、さらに2[時間]攪拌して逆ミセル内にPtメタル及び硝酸Alを含む溶液を得た(NaBH₄ / (Pt+硝酸Al)の重量比=3)(工程44:同時析出)。

【0062】

次に、混合溶液にメタノール500[mL]を投入後2[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後(工程45)、溶液をメンブランフィルタで濾過した。その後、濾過して得られた沈殿物をエタノール及び水で洗浄した後(工程46)、沈殿物を120[°C]で一昼夜乾燥し(工程47)、400[°C]で1[時間]焼成して粉末を得た(工程48)。ここまでの行程を20バッチ繰り返し、Al₂O₃に対してPt:0.3[w t %]、Co:5[w t %]を各々担持した触媒粉末69[g]を得た(収率69[%])。この後の工程は実施例1と同様に処理し、目的の触媒粉末を得た。

【0063】

(実施例3)

実施例3では、実施例1と同様に、貴金属A及び多孔質体Cを逆ミセル内で先に同時に析出させた後、遷移金属Bをこの逆ミセル内で単独で析出させた(図3の方法)。なお、実施例1と異なる点は、担持させるPt量が多い(実施例1の2倍)点である。

【0064】

1. Pt(0.6w t %)-Co(5w t %)-Al₂O₃粉末調整

有機溶媒としてシクロヘキサン5[L]、界面活性剤としてポリエチレングリコール-p-ノニルフェニルエーテル330[g]を混合した(界面活性剤/溶媒比=0.15[mol/L])(工程30)。次に、調製した混合溶液に、貴金属Aの材料としてPt濃度が8.46[%]のジニトロジアミンPt水溶液0.357[g]、多孔質体Cの材料として硝酸Al36.79[g]、及び水37.74[mL]を加え(水/界面活性剤比=4)、これを2[時間]攪拌し、逆ミセル内にPtイオン及びAlイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程31)。

【0065】

攪拌後、混合溶液に析出剤XとしてNaBH₄ 11.1[g]を投入し、さらに2[時間]攪拌して、逆ミセル内にPtメタル及び硝酸Alを含む溶液を得た(NaBH₄ / (Pt+硝酸Al)の重量比=3)(工程32:同時析出)。攪拌後、水2[mL]中に遷移金属Bの材料として硝酸Coを1.3[g]投入し、さらに2[時間]攪拌し、逆ミセル内にCoイオンを含む有機溶媒の混合溶液を調製した(工程33)。攪拌後、析出剤Yとしてヒドラジン30.4[g]を投入し、さらに2[時間]攪拌して逆ミセル内のCoイオンを還元してメタル化した(工程34:単独析出)。

【0066】

次に、混合溶液にメタノール500[mL]を投入後2[時間]攪拌して逆ミセルを崩壊させた後(工程35)、溶液をメンブランフィルタで濾過した。その後、濾過して得られた沈殿物をエタノール及び水で洗浄した後(工程36)、沈殿物を120[°C]で一昼夜乾燥し(工程37)、400[°C]で1[時間]焼成して粉末を得た(工程38)。ここまでの行程を20バッチ繰り返し、Al₂O₃に対してPt:0.6[w t %]、Co:5[w t %]を各々担持した触媒粉末76[g]を得た(収率76[%])。この後の工程は実施例1と同様に処理し、目的の触媒を得た。

【0067】

得られた触媒を実施例 1 と同様にモノリス担体へのコーティングし、コート層 150.0 [g/L] の触媒を得た。このときコート層 1 [L] あたりに含まれる金属量は、それぞれ Pt: 0.63 g [g/L]、Rh: 0.113 g [g/L] であり、合計すると 0.743 [g/L] となった。

【0068】

(比較例 1)

比較例 1 では、含浸法を用いて触媒を作製した。

【0069】

1. Pt (0.3 wt%) - Co (5 wt%) - Al₂O₃ 粉末調整

まず、比表面積 200 [m²/g] のアルミナ 100 [g] にジニトロジアミン Pt を 0.6 [wt%] となるように担持し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、酢酸 Ce、酢酸 La、酢酸 Zr を酸化物換算でそれぞれ 8.5 [wt%]、5.5 [wt%]、6 [wt%] となるように含浸した。その後、120 [°C] で一昼夜乾燥して 400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、得られた粉末を粉末 A とした。

また、比表面積 200 [m²/g]、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] に硝酸 Co を 3 [wt%] となるように担持し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、酢酸 Ce、酢酸 La、酢酸 Zr を酸化物換算でそれぞれ 8.5 [wt%]、5.5 [wt%]、6 [wt%] となるように含浸した。その後、120 [°C] で一昼夜乾燥して 400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、得られた粉末を粉末 B とした。

【0070】

さらに、酢酸 Zr を、比表面積 200 [m²/g] のアルミナ 100 [g] にアルミナに対し酸化物換算で 5 [wt%] となるように含浸し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、900 [°C] で 4 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、硝酸 Rh をアルミナに対し 0.3 [wt%] となるように含浸し、120 [°C] で一昼夜乾燥、400 [°C] で 1 [時間] 乾燥し、得られた粉末を粉末 C とした。

【0071】

2. モノリス担体へのコーティング

粉末 A を 26.3 [g]、粉末 B を 26.2 [g]、粉末 C を 18.8 [g]、アルミナゾル 3.7 [g]、水 69 [g]、硝酸 6 [g] を磁性ボールミルに投入して混合粉碎し、触媒スラリーを得た。得られた触媒スラリーをコーデライト質モノリス担体 (0.119 [L]、400 [セル]) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 120 [°C] で乾燥した後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、コート層 150.0 [g/L] の触媒を得た。このときコート層 1 [L] あたりに含まれる金属量は、それぞれ Pt: 0.315 [g/L]、Rh: 0.113 [g/L] であり、合計すると 0.428 [g/L] となった。

【0072】

(比較例 2)

比較例 2 では、含浸法を用いて触媒を作製した。なお、比較例 1 と異なる点は、担持させる Pt 量が多い (比較例 1 の 2 倍) 点である。

【0073】

1. Pt (0.6 wt%) - Co (5 wt%) - Al₂O₃ 粉末調整

まず、比表面積 200 [m²/g] のアルミナ 100 [g] にジニトロジアミン Pt を 1.2 [wt%] となるように担持し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、酢酸 Ce、酢酸 La、酢酸 Zr を酸化物換算でそれぞれ 8.5 [wt%]、5.5 [wt%]、6 [wt%] となるように含浸した。その後、120 [°C] で一昼夜乾燥して 400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、得られた粉末を粉末 A とした。

【0074】

また、比表面積 200 [m²/g]、平均細孔径 20 [nm] のアルミナ 100 [g] に硝酸 Co を 3 [wt%] となるように担持し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、酢酸 Ce、酢酸 La、酢酸 Zr を酸化物

換算でそれぞれ 8.5 [wt %]、5.5 [wt %]、6 [wt %] となるように含浸した。その後、120 [°C] で一昼夜乾燥して 400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、得られた粉末を粉末 B とした。

【0075】

さらに、酢酸 Zr を、比表面積 200 [m² / g] のアルミナ 100 [g] にアルミナに対し酸化物換算で 5 [wt %] となるように含浸し、120 [°C] で一昼夜乾燥後、900 [°C] で 4 [時間] 焼成して粉末を得た。得られた粉末に対し、硝酸 Rh を 0.3 [wt %] となるように含浸し、120 [°C] で一昼夜乾燥、400 [°C] で 1 [時間] 乾燥した。これを粉末 C とした。

【0076】

2. モノリス担体へのコーティング

粉末 A を 26.3 [g]、粉末 B を 26.2 [g]、粉末 C を 18.8 [g]、アルミナゾル 3.7 [g]、水 69 [g]、硝酸 6 [g] を磁性ボールミルに投入して混合粉碎し、触媒スラリーを得た。得られた触媒スラリーをコーデュライト質モノリス担体 (0.119 [L]、400 [セル]) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて 120 [°C] で乾燥した後、400 [°C] で 1 [時間] 焼成し、コート層 150.0 [g / L] の触媒を得た。このときコート層 1 [L] あたりに含まれる金属量は、それぞれ Pt : 0.63 [g / L]、Rh : 0.113 [g / L] であり、合計すると 0.743 [g / L] となった。

【0077】

ここで、上記試料調製によって得られた試料は、以下の方法によって評価された。

【0078】

<耐久試験>

触媒粉末の耐久試験は、得られた触媒粉末を酸素雰囲気下、700 [°C] で 1 [時間] 焼成することにより行った。

【0079】

<転化率の評価法>

表 1 に示すモデルガスにより、室温から 400 [°C] まで 10 [°C / 分] で昇温したときの 50 [%] 転化率温度を求めた。また 400 [°C] での転化率を求めた。なお、50 [%] 転化率温度の測定条件は、酸素量と還元剤量とが等しいストイキの組成とし、反応ガス流量 40 [L / 分] とした。

【表 1】

反応ガス組成

ガス組成	ストイキ
Z 値 (-)	1.000
A/F (-)	14.5
NO (ppm)	1000
CO (%)	0.6
H ₂ (%)	0.2
O ₂ (%)	0.6
CO ₂ (%)	13.9
HC (ppmC)	1665
H ₂ O (%)	10
N ₂ (バランス)	残部
ガス流量: 40 L / 分	

【0080】

< 貴金属分散度の測定法 >

貴金属分散度の測定には、日本ベル株式会社製 金属分散度測定装置 B E L - M E T A L - 3 を用い、以下の手順に従った測定した。試料は、H e 1 0 0 [%] ガス気流中にて、1 0 [°C / m i n] で 4 0 0 [°C] まで昇温し、次に、4 0 0 [°C]、O 2 1 0 0 [%] ガス気流中にて、1 5 分間酸化処理を行った。そして、H e 1 0 0 [%] ガスにて 5 分間パージし、4 0 0 [°C]、H 2 4 0 [%] / H e バランスガス気流中にて 1 5 分間還元処理を行った。次に、H e 1 0 0 [%] ガス気流中にて 5 0 [°C] まで降温した。そして、コバルト 1 0 [%] / H e バランスガスをパルス的に流入させて、以下に示す式に従い、コバルト吸着量から貴金属分散度を求めた。

【数 1】

$$\text{分散度 (\%)} = \frac{100 \times \text{担持金属原子量} \times \text{単位吸着量}}{22414 \times \text{化学量論比} \times \text{担持金属含有率}}$$

* 単位吸着量 (cm³ / g) = 総吸着量 / 試料重量

【0081】

< 貴金属の粒子径測定 >

上記試料調製によって得られた排ガス浄化触媒の触媒層を掻き落とし、T E M - E D X 測定にて評価を実施した。測定には日立製作所製 H F - 2 0 0 0 を用い、加速電圧を 2 0 0 [k V]、切削条件は常温にて行った。測定方法は、触媒粉末をエポキシ樹脂にて包埋処理し、エポキシ樹脂が硬化した後、ウルトラミクロトームにより超薄切片を作成した。その切片を用いて、透過型電子顕微鏡 (T E M) により各種結晶粒の分散状態を調べた。得られた映像の中で、コントラスト (影) の部分に焦点を充て、金属種を限定し、その金属の粒子径を測定した。

【0082】

< 転化率の測定 >

試料の元素定性、定量、状態分析を、X 線光電子分光法 (X P S) を用いて行った。装置は P H I 製複合型表面分析装置 E S C A 5 6 0 0 を用い、X 線源は A l - K α 線 (1 4 8 6 . 6 [e V]、3 0 0 [W])、光電子取り出し角度は 4 5 [°] (測定深さ 4 [n m])、測定エリア 2 [m m] \times 0 . 8 [m m]、の条件にて、試料をインジウム箔上に固定して測定を行った。また、測定の際、X P S 装置に付属している前処理チャンバー内に、排気ガス組成の一つである水素 (水素 0 . 2 [%] / 窒素) を 4 0 0 [°C] \times 1 0 [分] さらしたのち、X P S 測定を実施した。

【0083】

上記した実施例 1 ~ 実施例 3、比較例 1、比較例 2 における、耐久後の 5 0 [%] 転化率温度 [°C]、耐久後の 4 0 0 [°C] での転化率 [%]、貴金属 (P t + R h) 使用量 [g / L]、P t 粒子径 [n m]、触媒作製時 (4 0 0 [°C] 焼成後) の分散度 (X 1) を下表 2 に示す。

【表 2】

	製造方法	50%転化率温度(°C) (耐久後)			400°Cでの転化率(%) (耐久後)			貴金属 (Pt+Rh) 使用量 [g / L]	Pt粒子径 [nm]	触媒作製時 (400°C焼成後) の分散度(X1)
		HC	CO	NOx	HC	CO	NOx			
実施例1	逆ミセル法	274	243	257	99	99	99	0.428	4.7	58
実施例2	逆ミセル法	276	248	258	99	99	99	0.428	4.9	56
実施例3	逆ミセル法	261	238	248	99	99	99	0.743	5.2	53
比較例1	含浸法	285	261	268	99	99	99	0.428	1以下	74
比較例2	含浸法	262	237	248	99	99	99	0.743	1以下	72

【0084】

表2より、実施例1で得られた粉末の分散度は58[%]、実施例2で得られた粉末の分散度は56[%]、実施例3で得られた粉末の分散度は53[%]であった。また、比較例1で得られた粉末の分散度は74[%]、比較例2で得られた粉末の分散度は72[%]であった。

【0085】

また、TEM-EDX測定にて得られた結果より、実施例1で得られた粉末のPt粒子径は4.7[nm]、実施例2で得られた粉末のPt粒子径は4.9[nm]、実施例3で得られた粉末のPt粒子径は5.2[nm]であった。また、比較例1及び比較例2で得られた粉末のPt粒子径は1[nm]以下(測定限界値以下)であった。

【0086】

実施例1と実施例2とは、同時析出工程と単独析出工程の順序が異なっているが、耐久後50[%]転化率温度[°C]、耐久後の400[°C]での転化率[%]、Pt粒子径[nm]及び触媒作製時(400[°C]焼成後)の分散度(X1)はほぼ同程度の値が得られ、同時析出工程と単独析出工程のどちらを先に行っても同様の効果が得られることがわかった。

【0087】

また、実施例1及び実施例2で得られた値は、比較例1の値と比較すると、触媒作製時(400[°C]焼成後)の分散度(X1)は低かった。しかし、貴金属(Pt+Rh)使用量[g/L]が同じ値であるのに対し、実施例1及び実施例2で得られた試料の耐久後50[%]転化率温度[°C]は比較例1で得られた試料と比較すると顕著に低かった。比較例1で得られた試料は、Ptの粒子径が小さく、耐久後には凝集により50[%]転化率温度[°C]が上がると考えられた。また、実施例3と比較例2の値を比較すると、貴金属(Pt+Rh)使用量0.743[g/L]のときには、逆ミセル法により触媒を製造した場合であっても耐久後の50[%]転化率温度[°C]は含浸法で製造した場合とほとんど変わらず、逆ミセル法により触媒を製造したことによる大きな効果はみられなかった。以上の結果より、貴金属量が0.7[g/L]以下の少ない領域で逆ミセル法により触媒を製造した場合には、耐久性に優れた触媒が得られることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】(a)本発明に係る触媒の作製時の状態を示す説明図である。(b)本発明に係る触媒の耐久後の状態を示す説明図である。

【図2】(a)本発明の別の例に係る触媒の作製時の状態を示す説明図である。(b)本発明の別の例に係る触媒の耐久後の状態を示す説明図である。

【図3】本発明に係る触媒の製造方法を説明する工程図である。

【図4】本発明に係る触媒の別の製造方法を説明する工程図である。

【図5】貴金属の粒子径と融点との関係を示す図である。

【図 6】白金の粒子径と転化率との関係を示す説明図である。

【図 7】（a）従来の触媒の作製時の状態を示す説明図である。（b）従来の触媒の耐久後の状態を示す説明図である。

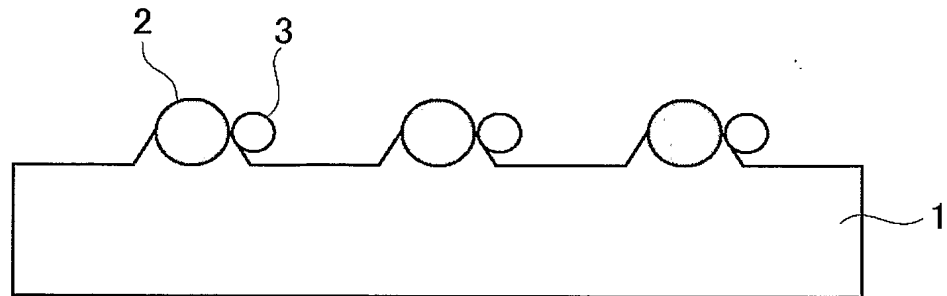
【符号の説明】

【 0 0 8 9 】

- 1 多孔質体
- 2 貴金属
- 3 遷移金属

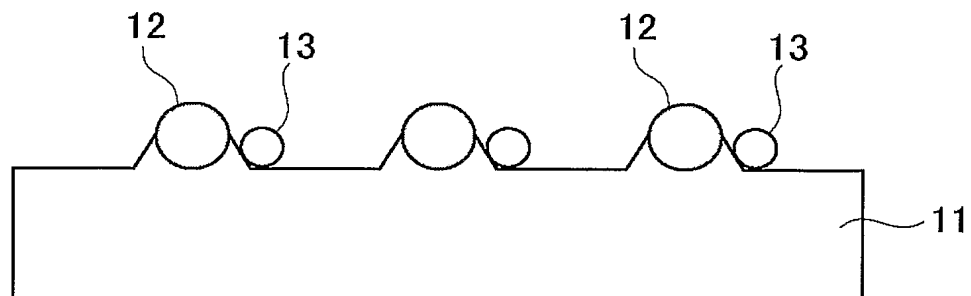
【書類名】 図面
【図 1】

(a)



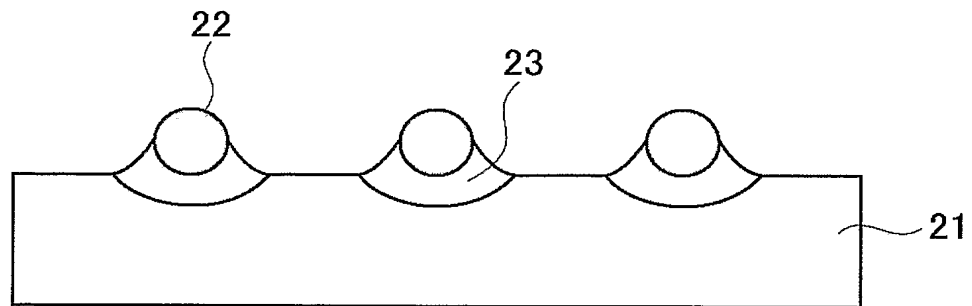
1: 多孔質体
2: 貴金属
3: 遷移金属

(b)

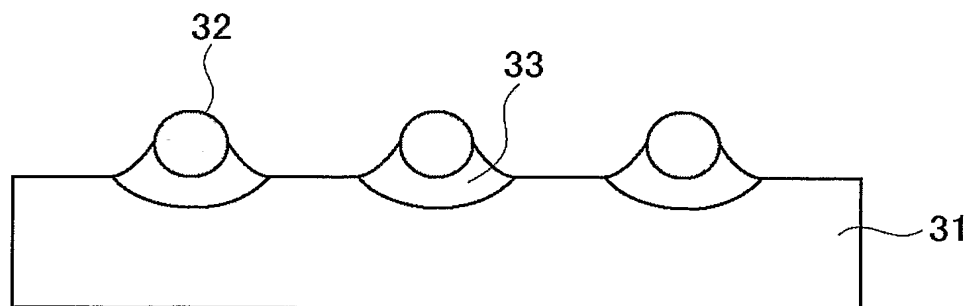


【図 2】

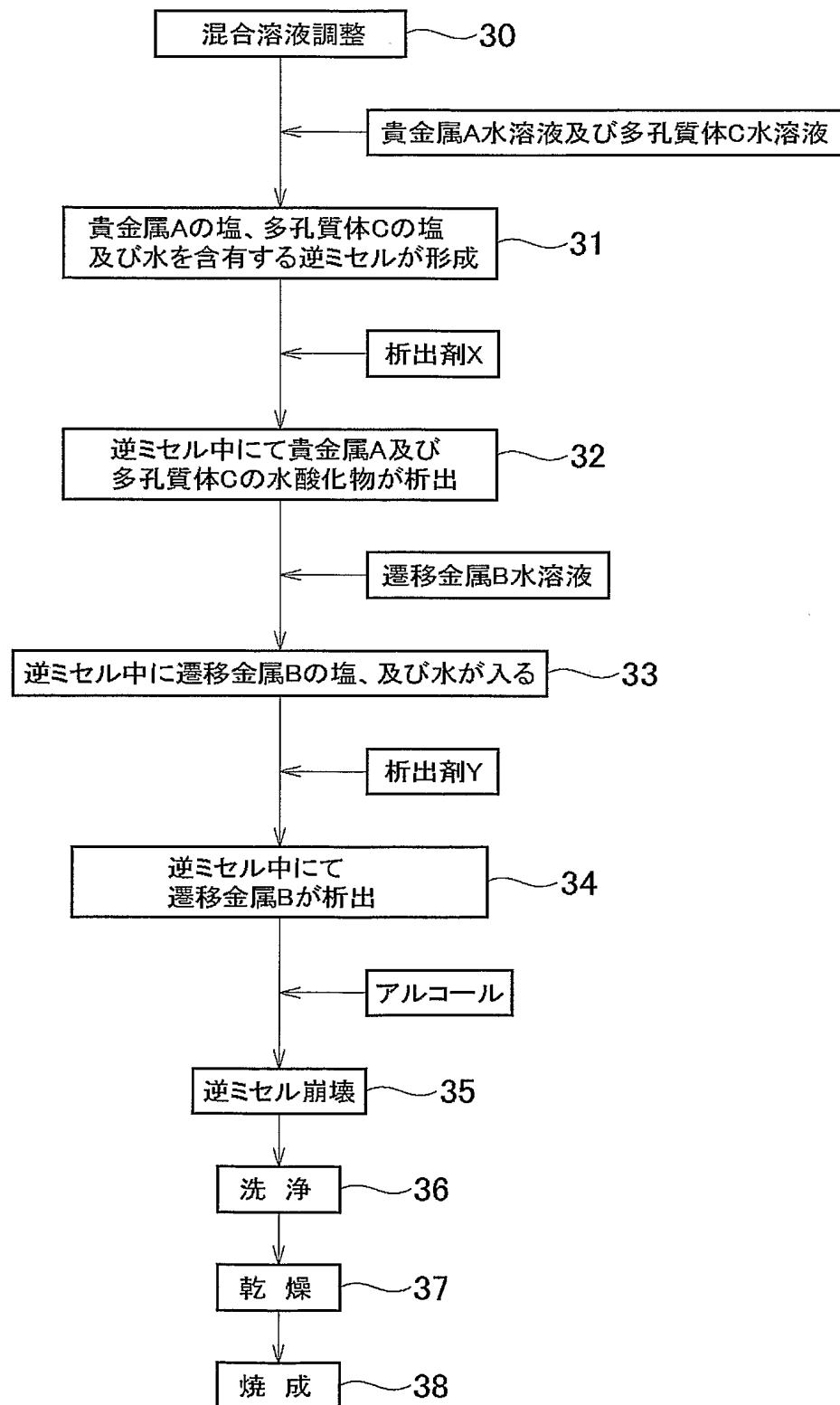
(a)



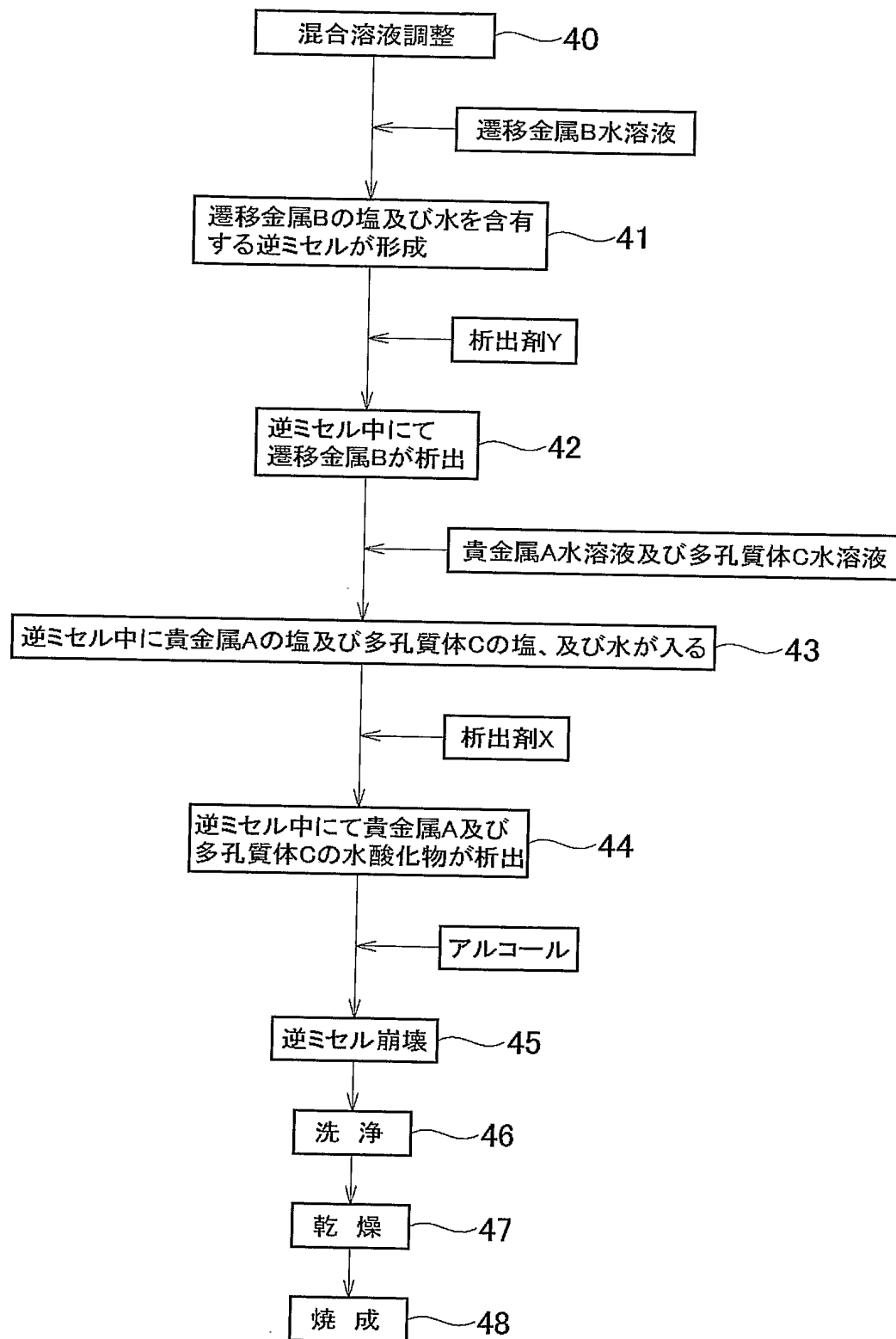
(b)



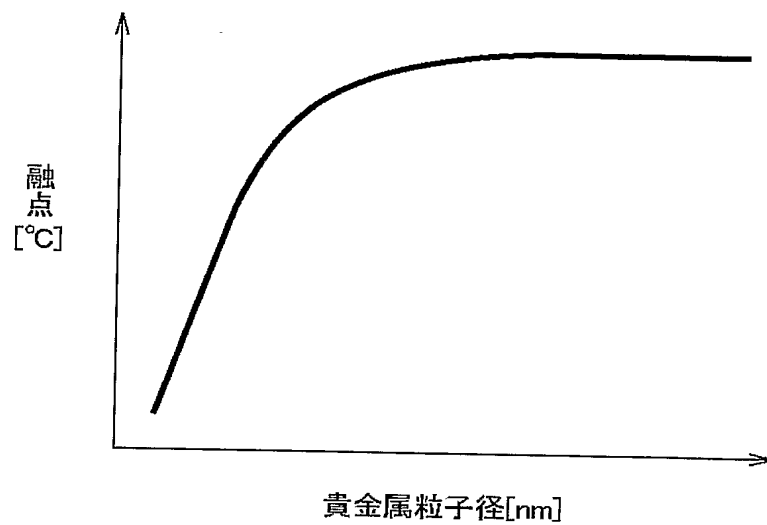
【図 3】



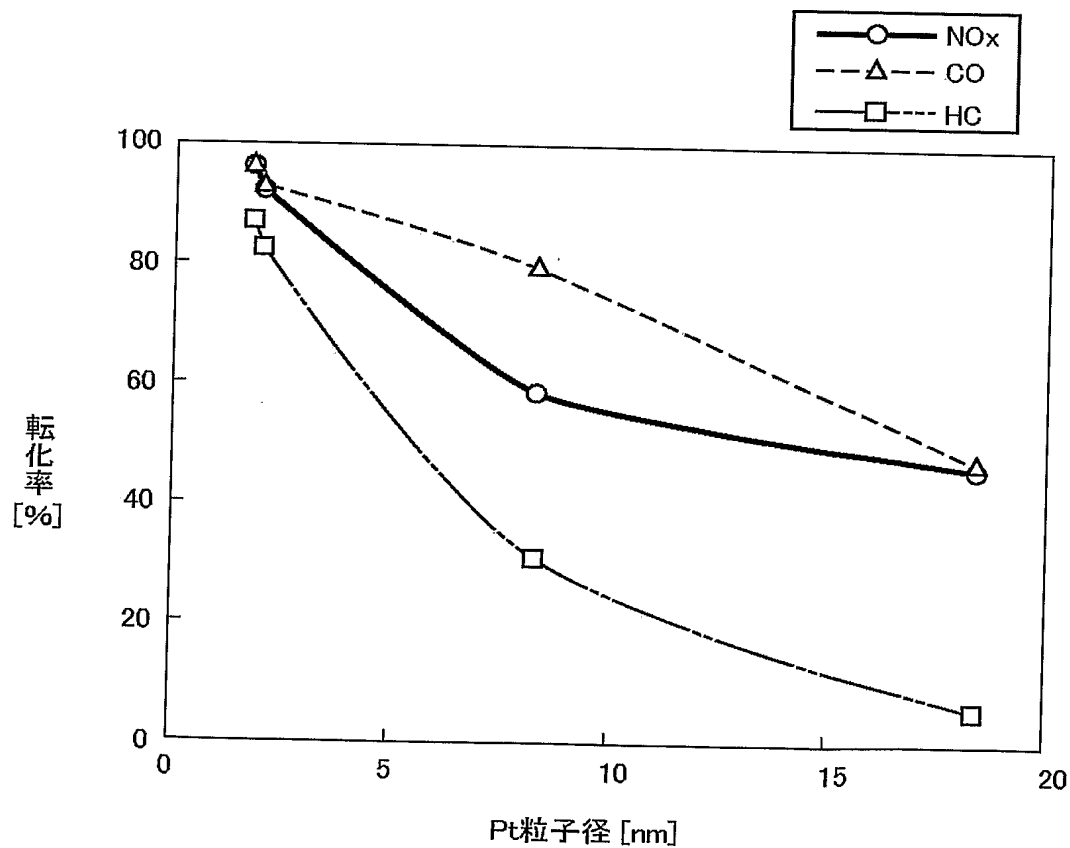
【図 4】



【図 5】

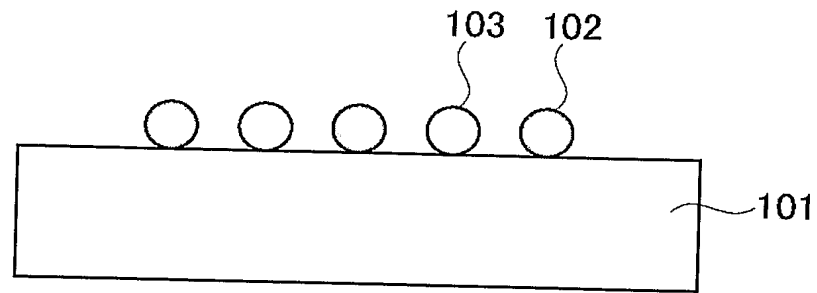


【図 6】

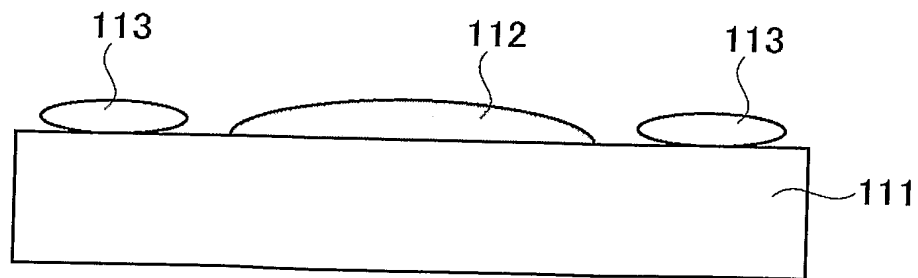


【図 7】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属粒子の凝集を抑え、耐久性に優れた触媒を提供する。

【解決手段】 多孔質体中に一部が埋没された状態で多孔質体に担持され、平均粒子径が $1 \sim 10$ [nm] である貴金属と、貴金属と多孔質体の両方に接触する遷移金属と、を有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 4 8 3 7 0

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 9 9 7]

1. 変更新月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社